

**Detergent compns. partic. for washing machines - contg. mixt. of specified detergents, cationic polymer and an alkanol**

**Patent Number : BE-840802**

*International patent classification : A47L-013/00 C11D-001/12 C11D-003/37 C11D-010/02*

\* **Abstract :**

BE-840802 A liq. detergent compsn. for cleaning articles with a shiny surface, such as glass or enamel, and which are dried by draining, contains 15-45% of a mixt. of a sulfphonated anionic detergent (A) chosen from 10-16C alkyl benzenesulphonates, 12-18C alpha-olefinic sulphonates and 10-20C alkylsulphonates, together with a second detergent (B) chosen from 12-15C alkyl polyethoxyether sulphates contg 1-5 ethylenoxide gms., 8-12C alkyl phenoxy-polyethoxyether sulphates contg 1-6 ethylene oxide gms. Condens. prods. of 5-30 mols of ethylene oxide with an 8-15C alkanol or an 8-12C alkyl phenol or their mixts; the wt. ratio fo A: B being 1:4-4:1 and the mixt. also contg. 0.05-5% of a n-on-protein water-sol. cationic polymer of MW 25,000 to 10x 106, the ratio of surfactants/polymer being 2-1000:1, mixed also with 0-12% of a 2-3C alkanol. The above articles are cleaned by washing them in a soln. contg. 0.01-1% of a mixt. of the cationic polymer and a water-sol. surfactant in the above ratio, the letting the articles drain. Used partic. in dish-washing machines and for cleaning windows; the articles do not require drying other than by draining and leave a clear shiny surface. Previous compsns. leave dull (hard water) stains on drying by draining.

\* **Publication date :**

Patent Family : BE-840802 A 19760802 DW1976-36 \*

**DE2616404** A 19761028 DW1976-45

DK7601762 A 19761212 DW1977-02

FR2307868 A 19761216 DW1977-07

ZA7602019 A 19771005 DW1977-50

**US4101456** A 19780718 DW1978-40

GB1553201 A 19790926 DW1979-39

GB1553202 A 19790926 DW1979-39

CA1069014 A 19800101 DW1980-04

DE2616404 C 19850919 DW1985-39

Priority N° : 1975GB-0016108 19750418

Covered countries : 8

Publications count : 10

\* **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (COLG ) COLGATE PALMOLIVE CO

\* **Accession codes :**

Accession N° : 1976-66840X [36]

\* **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A10-E08 A10-E12

A12-W12 D11-A05 D11-A07 D11-D01

E10-A09A E10-A09B4 E10-A09B5 E10-

E04M

Derwent Classes : A97 D25 E19 F28

\* **Update codes :**

Basic update code : 1976-36

Equiv. update code : 1976-45; 1977-02;

1977-07; 1977-50; 1978-40; 1979-39; 1980-

04; 1985-39

⑤

Int. Cl. 2:

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 11 D 3/37

C 11 D 1/12

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 26 16 404 A1

⑩

## Offenlegungsschrift 26 16 404

⑪

Aktenzeichen:

P 26 16 404.5

⑫

Anmeldetag:

14. 4. 76

⑬

Offenlegungstag:

28. 10. 76

⑭

Unionspriorität:

⑮ ⑯ ⑰

18. 4. 75 Großbritannien 16108-75

⑮

Bezeichnung:

Reinigungsmittel und Reinigungsmethode für Glas

⑯

Anmelder:

Colgate-Palmolive Co., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑰

Vertreter:

Uexküll, J.-D. Frhr.v., Dipl.-Chem. Dr.rer.net.;  
Stolberg-Wernigerode, U. Graf zu, Dipl.-Chem. Dr.rer.net.;  
Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

⑱

Erfinder:

Renaud, Jean, Bougival; Noirié, Gilles, Rueil-Malmaison;  
Chazard, Georges, Bezons (Frankreich)

26 16 404 A1

⑲ 10.76 609 844/1201

15/90

UEXKÜLL & STOLBERG

2 HAMBURG 52

BESELERSTRASSE 4

2616404  
PATENTANWALTE

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL

DR. ULRICH GRAF STOLBERG

DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE

(Prior: 18. April 1975

GB 16108/75 - 13047)

Colgate-Palmolive Company

300 Park Avenue  
New York, N.Y. 10022 / V.St.A.

Hamburg, den 13. April 1976

Reinigungsmittel und Reinigungsmethode für Glas

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Gegenständen aus Glas oder mit glasartigen Oberflächen, einschließlich emaillierter bzw. schmelzglasierter Flächen und betrifft auch Reinigungsmittel, die sich für die Reinigung solcher Gegenstände besonders gut eignen. Beispiele für Reinigungsmittel dieser Art sind Spülflüssigkeiten und -pulver für das Geschirrspülen von Hand, zur Verwendung in Geschirrspülmaschinen und als Zusatz zum Spülwasser, Fensterreinigungsmittel und Allzweckreiniger.

Bei der Verwendung von üblichen Arten von Geschirrreinigungsmitteln, Spülzusätzen und dergleichen Mittel enthaltenden wässrigen Medien zum Reinigen und Spülen von Glasgegenständen oder Gegenständen mit glasierten Oberflächen wurde häufig festgestellt, daß die wässrige Flüssigkeit ungleichmäßig von den Flächen dieser Gegenstände abläuft. Wenn man die Glasgegenstände nicht abtrocknet, sondern die Flüssigkeit ablaufen oder abdampfen lässt, damit die Gegenstände trocken

609844/1201

ORIGINAL INSPECTED

werden, stellt man häufig fest, daß die Oberflächen infolge darauf verbliebener Reste von Feststoffen fleckig sind.

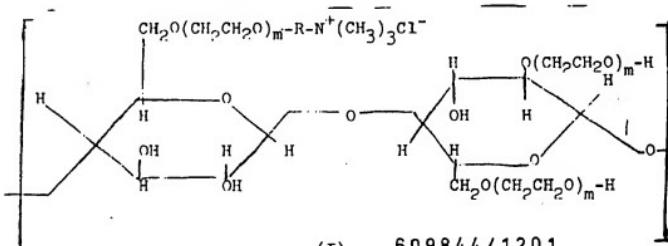
Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Reinigungsmittel in Vorschlag zu bringen, die in wäßrigen Medien enthalten, ein gleichmäßiges Ablaufen von damit gereinigten und/oder gespülten Glasflächen oder glasierten Flächen bewirken, so daß die Oberflächen, auch wenn man sie nicht abwischt, fleckenfrei bleiben. Weiterhin wird erfindungsgemäß eine Methode zum Reinigen solcher Gegenstände in Vorschlag gebracht, die es ermöglicht, daß die Flächen der Gegenstände beim Reinigungs- und Spülvorgang ohne gesondertes Abtrocknen fleckenfrei erhalten werden können.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren zum Reinigen von Gegenständen mit verschmutzten Glasflächen oder glasierten Flächen, bei dem diese Gegenstände in einem etwa 0,01 bis 1 Gew.-% eines wasserlöslichen Tensids enthaltenden, wäßrigen Medium abgewaschen und vorzugsweise vor dem Trocknen lassen gespült werden, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man ein solches wäßriges Medium verwendet, das zusätzlich ein wasserlösliches, nicht proteinisches kationisches Polymer mit einem Molekulargewicht von 25 000 bis 10 000 000 enthält, und dieses in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Gewichtsverhältnis des Tensids zu dem Polymer etwa 2:1 bis etwa 1000:1 ausmacht.

Beim erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren werden die verschmutzten Glasgegenstände also in einer wäßrigen Flüssigkeit gewaschen, die neben dem reinigenden Tensid oder vorzugsweise einem Gemisch solcher Tenside ein wasserlösliches, nicht-proteinisches, kationisches Polymer enthält, jedoch feststofffrei ist, also keine feinteiligen wasserunlöslichen Zusätze hat. Die Konzentration des Tensids in dem wäßrigen Medium liegt gebräuchlicherweise im Bereich von etwa 0,01 Gew.% bis etwa 1 Gew.%, vorzugsweise zwischen etwa 0,03 und 0,3 Gew.%, und das Gewichtsverhältnis des Tensids zu dem Polymer liegt innerhalb des zuvor angegebenen Bereichs vorteilhaft zwischen etwa 15:1 bis etwa 100:1.

Es hat sich beim erfindungsgemäßen Verfahren als vorteilhaft erwiesen, die mit dem erfindungsgemäßen Reinigungs- und Spülmittel behandelten Gegenstände abzuspülen, bevor man sie trocknen lässt.

Als wasserlösliches, nicht-proteinisches kationisches Polymer kann vorteilhaft ein kationisches Zellulosederivat mit hohem Molekulargewicht eingesetzt werden, das sich wiederholende Grundeinheiten folgender Formel (I) hat:



worin R für eine Alkylengruppe, beispielsweise eine Methylen- oder Methylen-Gruppe oder eine Hydroxy-substituierte Alkylengruppe, beispielsweise 2-Hydroxypropylen, steht, m = 0 oder eine kleine ganze Zahl, beispielsweise 1 oder 2 ist und n die Anzahl der sich wiederholenden Grundeinheiten angibt. Solche für die erfundungsgemäßen Zwecke geeigneten Polymere sind beispielsweise in der GB-PS 1 166 062, die als Stand der Technik für die vorliegende Erfindung vorausgesetzt wird, beschrieben. Diese Polymeren sind als Handelsprodukte erhältlich, beispielsweise als Produkt mit der Handelsbezeichnung "Polymer JR Resins" der Firma Union Carbide. Derzeit sind drei verschiedene Qualitäten erhältlich, die sich hinsichtlich ihres Molekulargewichtes unterscheiden. Sie haben die folgenden Eigenschaften:

Tabelle I

	: JR - 125	: JR - 400	: JR - 30M
Viskosität, Cps bei 25°C (2 Gew.-%)	:	:	:
wässrige Lösung, Brookfield LVT	:	:	: (1 % Lösung)
Nr. 1 Spindle, 30 UpM	: 60-150	: 300-500	: 1000-2500
Prozentualer Anteil an flüchtigen Bestandteilen	: 6,0 max	: 6,0 max	: 6,0 max
Prozentualer Anteil an wasserunlöslichen Be- standteilen	: 0,5 max	: 0,5 max	: 1,0 max
Prozentualer Anteil an Aschebestandteilen (als NaCl)	: 2,0 max	: 2,0 max	: 2,0 max
Prozentualer Gehalt an Stickstoff	: 1,7-2,2	: 1,7-2,2	: 1,7-2,2

609844 / 1201

Teilchengröße:			
kleiner als 0,833 mm	: 95 min	: 95 min	: 95 min
lichte Maschenweite (20 mesh Tyler-Sieb- tabelle) in %			
Teilchengröße:			
kleiner als 0,373 mm	: 85 min	: 85 min	: 85 min
lichte Maschenweite (40 mesh Tyler-Sieb- tabelle) in %			
Molekulargewicht	: 400 000	: 600 000	: 1 000 000

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Methode ist es zweckmäßiger, die Gegenstände, nachdem man sie mit dem erfindungsgemäßen wässrigen Medium bei einer Temperatur von 20 bis 50°C gereinigt hat, mit etwa 20 bis 60°C warmem Wasser zu spülen, bevor man sie zum Ablaufen und Trocknen abstellt.

Die Erfindung bezieht sich auch auf das flüssige Geschirrspül-mittel, das man bei der zuvor beschriebenen Reinigungsmethode verwendet. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es keinerlei wasserunlösliche Feststoffpartikel enthält. Es besteht aus einem wasserlöslichen reinigenden Tensid oder vorzugsweise aus einem Gemisch solcher Tenside und einem wasserlöslichen nicht-proteinischen, kationischen Polymer. Bei dem Polymer kann es sich beispielsweise um ein Zellulosederivat hohen Molekulargewichts mit sich wiederholenden Grundeinheiten der zuvor angegebenen Formel (I) handeln. Vorteilhaft dient als Polymer eines der zuvor beschriebenen Handelsprodukte "Polymer JR Resins".

Es wurde gefunden, daß Glasgegenstände oder Gegenstände mit glänzenden glasartigen Oberflächen praktisch fleckenfrei zu trocknen vermögen, wenn man sie mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsmittel bzw. dem erfindungsgemäßen Verfahren säubert, spült und trocknen läßt. Es wird angenommen, daß solche Gegenstände statistisch über ihre Flächen verteilt aktive negative Stellen aufweisen, und daß diese Stellen mit den kationischen Polymeren zusammenwirken und den Flüssigkeitsfilm des wäßrigen Mediums, wie er nach dem Abwaschen und Spülen an der Oberfläche haftet, rasch zum Schrumpfen bringen und dadurch bewirken, daß keine unansehnlichen Flecken oder Rückstände auf der trockenen Oberfläche verbleiben. Wenn man Flächen, die solche statistisch verteilten negativen Stellen nicht aufweisen, in der angegebenen Weise reinigt, dann läuft zwar die Filmschicht auch schnell ab, aber der Ablauf erfolgt in üblicher Weise ohne die zuvor beschriebene Schrumpfung.

Es sind früher schon Versuche, durch die eine solche Wirkung erzielt werden sollte, mit Gelatine enthaltenden Reinigungsmitteln durchgeführt worden. Demgegenüber wurde gefunden, daß man bei Verwendung der nicht-proteinischen, kationischen Polymeren anstelle von Gelatine sowohl bessere Ergebnisse, insbesondere bei Verwendung von weichem Wasser, als auch Mittel mit besseren Lagereigenschaften, speziell bei niedrigen Temperaturen, gewinnt. Produkte wie Reinigungsmittel werden üblicherweise in konzentrierter Form gelagert und

für die Verwendung verdünnt, gewöhnlich mit Wasser. Es wurde ferner festgestellt, daß der Bloom-Wert, das ist der Wert, mit dem die Fähigkeit des Materials zur Gelbildung definiert ist und der in Bloom oder Bloom-Grammangaben auf einer als Bloom-Gel-O-Meter bezeichneten Vorrichtung bestimmt wird, bei den JR-Resins-Produkten im wesentlichen Null ist. Bedeutsam ist das Molekulargewicht der JR-Resins-Produkte. Wenn das Molekulargewicht zu niedrig ist, kann es vorkommen, daß sich das erfindungsgemäße Mittel nicht ausreichend über die zu reinigende Fläche eines Gegenstandes ausbreitet. Wenn das Molekulargewicht zu hoch ist, dann sind zwar die Spreiteigenschaften der die Mittel enthaltenden wäßrigen Medien gut, aber das Mittel kann eine für die Handhabung nicht vorteilhafte hohe Viskosität annehmen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Produkte mit mittleren Molekulargewichten sind daher besonders vorteilhaft, weil sie den besten Kompromiß darstellen.

Versuche mit Mitteln der zuvor beschriebenen Formulierung, die anstelle der kationischen, nicht proteinischen Polymeren andere, nicht polymere, kationische Substanzen mit hohem Molekulargewicht, wie beispielsweise kationische Stärke enthielten, waren nicht erfolgreich.

In den erfindungsgemäßen Mitteln und bei der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Methode können als wasserlösliche,

reinigende Tenside beliebige übliche und gebräuchliche Substanzen dieser Art eingesetzt werden, die zum Reinigen harter Flächen dienen, und die mit den kationischen, nicht proteinischen Polymeren verträglich sind. Ein gewisser Anteil an anionischem Detergents empfiehlt sich, damit man ausreichende Schaumfähigkeit erreicht, denn diese Eigenschaft spielt eine gewisse Rolle, damit der Verbraucher solche Produkte akzeptiert. Es empfiehlt sich auch, einen gewissen Gehalt an nicht-ionischem Detergents zuzusetzen. Zwar haben nicht-ionische Detergentien nicht die erforderlichen Schäumeigenschaften, aber man kann damit die Viskosität auf einer gewünschten Höhe halten.

Für die erfindungsgemäßen Zwecke vorteilhafte anionische Detergentien sind beispielsweise höhere ( $C_8-C_{20}$ ) einkernige, aromatische Alkylsulfonate, wie beispielsweise höhere Alkylbenzolsulfonate mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen in der höheren Alkylgruppe, die geradkettig oder verzweigt-kettig sein kann, vorzugsweise geradkettig ist, z.B. die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der höheren Alkylbenzolsulfonate, höheren Alkytoluolsulfonate, höheren Alkylphenolsulfonate und höheren Naphthalinsulfonate;  $C_{12}-C_{18}$  Olefinsulfonate, vorzugsweise  $\alpha$ -Olefinsulfonate; Paraffinsulfonate mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise die primären Paraffinsulfonate, die man durch Reaktion von langkettigen  $\alpha$ -Olefinen und Bisulfiten erhält und Paraffinsulfonate mit längs der Paraffinkette verteilten Sulfonat-

gruppen; Alkansulfonate, wie beispielsweise Natrium- und Kaliumsulfonat höherer Alkohole mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. Natriumlaurylsulfat und Natriumtallölalkoholsulfat; Natrium- und Kaliumsalze von  $\alpha$ -Sulfofettsäureestern mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Säuregruppen beispielsweise Methyl- $\alpha$ -sulfomyristat und Methyl- $\alpha$ -sulfotallowat; Ammoniumsulfate von Mono- oder Diglyceriden der höheren C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren, beispielsweise Stearinmonoglyceridmonosulfat; Natriumsalze höherer Alkylglycerylläthersulfonate, Natrium- und Kaliumsalze von Alkylphenolpolyäthoxyäthersulfaten mit 1 bis 6 Äthoxyäthylengruppen je Molekül, worin die Alkylreste 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen; und Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze von C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylpolyäthoxyäthersulfaten mit 1 bis 5 Äthenoxygruppen je Molekül. Weitere geeignete anionische Detergentien sind beispielsweise die C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Acylsarcosinate, wie Natriumlauroysarcosid, Natrium- und Kaliumsalze des Reaktionsproduktes von höheren, 8 bis 18 Kohlenstoffatome im Molekül aufweisenden Fettsäuren, die mit Isäthionsäure verestert sind; Natrium- und Kaliumsalze des C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Acyl-N-methytaurat und Kaliumstearoymethyltaurat.

Beispiele für nicht-ionische Detergentien, die für die erfindungsgemäßen Zwecke eingesetzt werden können, sind die Kondensationsprodukte von organischen, aliphatischen oder alkylaromatischen, hydrophoben Verbindungen und hydrophilen Oxäthylengruppen. Man kann praktisch jede hydrophobe Verbindung, die eine Carboxy-, Hydroxy-, Amido- oder

Aminogruppe mit einem freien Wasserstoff an dem Stickstoff aufweist, mit Äthylenoxid, dessen Hydratationsprodukt, Polyäthylenglykol und manchmal auch mit einer geringen Menge Propylenoxid zu einem nicht-ionischen Detergens kondensieren. Weiterhin kann man die Länge der Polyäthenoxy-Kette so einstellen, daß das gewünschte Gleichgewicht zwischen den hydrophoben und hydrophilen Anteilen erreicht wird.

Beispiele für nicht-ionische Detergentien sind die Polyäthylenoxidkondensate aus 1 Mol Alkylphenol, das 6 bis 12 Kohlenstoffatome in geradkettiger oder verzweigtkettiger Konfiguration enthält, mit 5 bis 30 Molen Äthylenoxid, wie das mit 9 Molen Äthylenoxid kondensierte Nonylphenol, das mit 15 Molen des Oxids kondensierte Dodecylphenol und das mit 15 Molen Äthylenoxid kondensierte Dinonylphenol. Kondensationsprodukte der entsprechenden Alkylthiophenole mit 5 bis 30 Molen Äthylenoxid können ebenfalls benutzt werden.

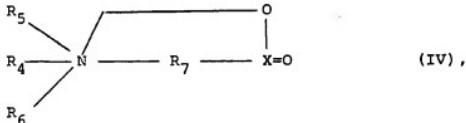
Zu den brauchbaren nicht-ionischen Detergentien gehören auch die Kondensationsprodukte eines höheren Alkohols, der 8 bis 18 Kohlenstoffatome in geradkettiger oder verzweigtkettiger Konfiguration enthält, mit 5 bis 30 Molen Äthylenoxid, wie beispielsweise das durch Kondensation eines Mols eines Gemisches von Lauryl- und Myristylalkoholen mit etwa 16 Molen Äthylenoxid gewonnene Produkt.

Eine Gruppe sehr gut brauchbarer nicht-ionischer Detergentien wird auf dem amerikanischen Markt unter der Handelsbezeichnung "Pluronic" (PLURONIC ist ein Warenzeichen) vertrieben. Diese Verbindungen werden hergestellt durch Kondensation von Äthylenoxid mit einer durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglykol gebildeten hydrophoben Base. Das Molekulargewicht des hydrophoben Anteils in diesem Molekül liegt in der Regel im Bereich von 950 bis 4000, vorzugsweise bei 1200 bis 2500. Ein Zusatz von Polyoxyäthylenresten zu dem hydrophoben Anteil verstärkt die Löslichkeit des Moleküls insgesamt. Solche Block-Copolymere können mit Molekulargewichten von 1500 bis 15 000 hergestellt werden, und der Polyäthylenoxidgehalt darin kann 20 bis 80 % ausmachen.

Bei den polaren, nicht-ionischen Detergentien handelt es sich um solche, deren hydrophile Gruppe eine direkt zwischen zwei Atomen bestehende semi-polare Bindung enthält, beispielsweise N → O, As → O und S → O. Es besteht zwar eine Ladungsverteilung zwischen diesen beiden direkt gebundenen Atomen, aber das Detergensmolekül trägt keine freie Ladung und dissoziert nicht in Ionen. Zu den polaren nicht-ionischen Detergentien gehören offenkettige, aliphatische Aminoxide der allgemeinen Formel  $R_1R_2R_3N \rightarrow O$  (II), worin  $R_1$  für einen Alkyl-, Alkenyl- oder Monohydroxyalkylrest mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen steht und  $R_2$  und  $R_3$  je einen Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Athanol- und/oder Propanolrest bedeuten. Ein bevorzugtes Beispiel ist Myristyldimethylaminioxid.

Weitere geeignete polare, nicht-ionische Detergentien sind die offenkettigen, aliphatischen Phosphinoxide der allgemeinen Formel  $R_1R_2R_3P \longrightarrow O$  (III), die den zuvor beschriebenen Aminoxiden analog sind. Die Amin- und Phosphinoxide haben neben ihren Reinigungs- und Tensideigenschaften die Fähigkeit, als Schaumbildungsmittel, Stabilisatoren und Startersubstanzen zu wirken.

Es können Zwitterionen-Detergentien eingesetzt werden, beispielsweise die Betaine und Sulfobetaine der folgenden Formel



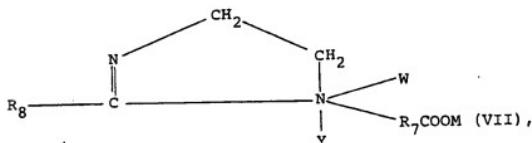
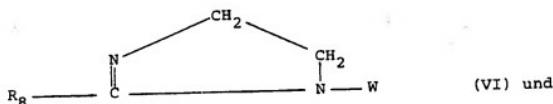
worin  $R_4$  eine Alkylgruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen,  $R_5$  und  $R_6$  je eine Alkyl- oder Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, und  $R_7$  eine Alkylen- und Hydroalkylengruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten und  $X$  für C oder S:O steht. Die Alkylgruppe  $R_4$  kann ein oder mehrere Zwischengruppen, wie beispielsweise Amido-, Äther- oder Polyätherbindungen oder funktionslose Substituenten, wie Hydroxyl- oder Halogenreste, die den hydrophoben Charakter der Gruppe nicht nennenswert beeinflussen, enthalten. Wenn  $X$  für C steht, handelt es sich bei dem Detergent um eine als Betain zu bezeichnende Substanz, und wenn  $X$  für S:O steht, handelt es sich bei dem Detergent um eine als

Sulfobetain oder Sultain zu bezeichnende Substanz. Beispiele für bevorzugte Betain- und Sulfobetain-Detergentien sind 1-(Lauryldimethylammonio)acetat, 1-(Myristyldimethylammonio)propan-3-sulfonat und 1-(Myristyldimethylammonio)-2-hydroxypropan-3-sulfonat.

Beispiele für ampholytische Detergentien, die eingesetzt werden können, sind die Alkyl- $\beta$ -aminopropionate,



und die langkettigen Imidazolderivate der folgenden Formeln



worin R<sub>7</sub> die zuvor angegebene Bedeutung hat, R<sub>8</sub> eine acyclische Gruppe mit 7 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt, W für R<sub>7</sub>OH, R<sub>7</sub>COOM oder R<sub>7</sub>OR<sub>7</sub>COOM und Y für OH oder R<sub>9</sub>OSO<sub>3</sub> mit R<sub>9</sub> als eine Alkyl-, Alkylaryl- oder Fettacylglycerid-Gruppe mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- oder Acylgruppe stehen, und M ein wasserlösliches Kation, beispielsweise Natrium, Kalium, Ammonium oder Alkylolammonium bedeutet.

Detergentien der Formel (VI) sind im Band II des Buches "Surface Active Agents and Detergents" von Schwartz, Perry und Berch (1958), herausgegeben von Interscience Publishers, beschrieben. Die acyclischen Gruppen R<sub>8</sub> können von Kokosnussölkettsäuren (einem Gemisch von 8 bis 18 Kohlenstoffatomen enthaltenden Fettsäuren, vorwiegend Laurin-, Myristin- und Palmitinsäuren), Laurinsäure und Oleinsäure abgeleitete Gruppen sein, vorzugsweise Alkylgruppen mit 7 bis 17 C-Atomen. Bevorzugte ampholytische Detergentien sind Natrium-N-laurylbeta-aminopropionat, Dinatrium-N-lauryliminodipropionat und das Dinatriumsalz von 2-Lauryl-cycloimidium-1-hydroxyl, 1-Kthoxyäthanolsäure, 1-Kthanolsäure.

In dem zuvor benannten Fachbuch sind eine Anzahl weiterer geeigneter Detergentien beschrieben.

Die anionischen und amphoteren Detergentien werden im allgemeinen in Form eines Salzes eingesetzt. Das Salz wählt man entsprechend der speziellen Formulierung und der prozentualen Anteile darin aus. Geeignete Salze sind beispielsweise das Ammoniumsalz, substituierte Ammoniumsalze (Mono-, Di- und Triäthanolammonium), und Alkalosalze (wie Natrium und Kalium). Als anionische Detergentiensalze sind die Ammonium-, Triäthanolammonium-, Natrium- und Kaliumsalze bevorzugt.

Es können beim erfindungsgemäßen Verfahren Gemische der zuvor erläuterten Detergentien in beliebigen anteiligen Mengen eingesetzt werden. Für flüssige Geschirrreinigungsmittel bevorzugt man im allgemeinen ein Gemisch aus linearem C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylbenzolsulfonat oder C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>- $\omega$ -Olefinsulfonat oder C<sub>10</sub> bis C<sub>20</sub>-Paraffinsulfonat mit einem zweiten Detergens, bei dem es sich um ein C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylpolyäthenoxy-(1-5)-äthersulfat, ein Kondensationsprodukt aus 5 bis 30 Molen Äthylenoxid mit entweder C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylphenolpolyäthenoxy-(1-6)-äthersulfat, ein Kondensationsprodukt aus 5 bis 30 Molen Äthylenoxid mit entweder C<sub>8</sub>-C<sub>15</sub>-Alkanol oder C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylphenol oder um ein Gemisch dieser Verbindungen handelt. Das Sulfonatdetergens und das zweite angegebene Detergens werden vorteilhaft als Detergentengemisch in anteiligem Verhältnis im Bereich von etwa 1:4 bis 4:1, vorzugsweise 1:2 bis 2:1 eingesetzt. Besonders zweckmäßig ist es, ein Detergentengemisch zu verwenden, dessen Hauptanteil aus einem C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Alkyltriäthenoxyäthersulfat-Detergens besteht, denn anscheinend vermindern höhere Konzentrationen an Sulfonatdetergens die Wirksamkeit des Polymers.

Für bestimmte Zwecke können zahlreiche unterschiedliche Adjunktien und Zusätze verwendet werden, beispielsweise als Mittel zur Verminderung der Viskosität und als Lösungsvermittler ein C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkohol, vorzugsweise Ethanol sowie als Lösungsvermittler ein Hydrotrop. Sowohl die Alkohole wie die Hydrotrope tragen dazu bei, daß das Mittel klar ist und attraktiv aussieht. Alkohole sind gewöhnlich in bevorzugten Ausführungsformen der flüssigen Geschirrspülmittel vorhanden. Diese

ergänzen in gewisser Hinsicht den Anteil an nicht-ionischen Detergentien (sofern vorhanden). Harnstoff, üblicherweise als technisches Produkt verwendet, wird als Mittel zur Einstellung der Viskosität benutzt. Es können weiterhin Schaumbildung auslösende Mittel, wie  $C_8-C_{18}$ -Fettsäure-mono- und -diäthanolamide und  $C_{10}-C_{18}$ -Alkylaminoxide in Mengen von 1 bis 8 Gew.% vorhanden sein. Beispiele für weitere Zusätze sind Parfüms, Konservierungsmittel, wie Formaldehyd, die die Polymeren (insbesondere die JR-Resins) gegen Bakterienbefall schützen, Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes und Pufferungsmittel, komplexbildende Mittel, mit denen die Härteteilnehmer-Ionen komplexbunden werden können und die das erfundungsgemäße Reinigungsmittel klar halten sowie sonstige Substanzen, die die Fähigkeit haben, aus den Detergentien färbende Stoffe auszuflocken, Bakterizide, Fungizide, Antioxydantien, Stabilisatoren, Enzyme, farbgebende Mittel, beispielsweise wasserlösliche Farbstoffe, Emulgiermittel, Aufheller und Lanolinderivate oder sonstige hautpflegende Fette und Öle.

Es können auch Gerüststoffsalze zugesetzt werden. Als Gerüststoffsalze können beispielsweise Silikate, Carbonate, Phosphate (einschließlich Tripolyphosphat und Pyrophosphaten), Dicarbonat e und Borate, vorzugsweise als Alkali- oder Ammoniumsalze, beispielsweise als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze benutzt werden. Dazu gehören Tetrakaliumpyrophosphat, Pentanatriumtripolyphosphat, Natriumsilikate mit einem  $Na_2O:SiO_2$ -

Verhältnis im Bereich von 1:1,6 bis 1:2,8, vorzugsweise 1:2,0 bis 1:2,6, und Ammoniumphosphat. Allerdings wird häufig die Ansicht vertreten, daß solche Gerüstsalze sich rauh anfühlen oder nicht umweltfreundlich sind. Man sollte sie daher in Geschirrspülmitteln allgemein nur in niedrigen Anteilen oder überhaupt nicht benutzen.

In dem erfindungsgemäßen Mittel kann das kationische nicht proteinische Polymer, beispielsweise das JR-Resin, in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-%, z.B. zu 0,4 oder 0,5 oder 0,6 oder 1,5 Gew.-% vorhanden sein. Wenn man das Produkt JR-Resin einsetzt, verwendet man es vorteilhaft mit einem Molekulargewicht von 100 000 bis 1 500 000. Alle hier gegebenen Prozent- und Mengenanteile sind als Gew.-% bzw. Gewichtsteile zu verstehen.

Der Anteil an wasserlöslichem, reinigendem Tensid kann je nach dem Verwendungszweck, für der das Mittel bestimmt ist, unterschiedlich eingestellt werden. Ein gebräuchliches flüssiges Geschirrspülmittel für das Spülen von Hand kann 10 bis 97 %, vorzugsweise 15 bis 45 %, beispielsweise etwa 26 oder 32 Gew.-% eines wasserlöslichen reinigenden Tensids enthalten. Dazu wird vorzugsweise ein Gemisch aus linearem Alkylbenzolsulfonat oder  $\alpha$ -Olefinsulfonat oder Natrium-alkansulfonat mit einem Alkyläther- oder Alkylphenoläther-sulfat, wenn möglich zusammen mit einem Alkylamid oder Alkylphenolätheramid oder Acyläthanolamid eines Aminoxids verwendet.

Wenn man ein alkylsubstituiertes Benzolsulfonat-Hydrotrop einsetzt, kann man es in einem beliebigen Gewichtsanteil, vorzugsweise zu etwa 0,5 bis 6 Gew.%, beispielsweise mit 3 Gew.% benutzen. Wenn man C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkanole verwendet, setzt man diese zweckmäßig in anteiligen Mengen von 2 bis 12 Gew.%, vorzugsweise von etwa 3 bis 8 Gew.% ein. Normalerweise sollte der Gesamtanteil an in dem Mittel vorhandenen Adjuvantien weniger als etwa 15 Gew.% des Mittels ausmachen. Ganz general sollte ein einzelnes Adjuvans zu nicht mehr als 5 Gew.% vorzugsweise in einer Menge von weniger als 3 Gew.% vorhanden sein. Es versteht sich, daß keiner der Zusätze oder keines der Zusatzgemische in einer solchen Menge anwesend sein darf, daß die Wirkung des Mittels dadurch beeinträchtigt wird.

In bevorzugter Ausführungsform haben die flüssigen erfundungsgemäßen Mittel eine Viskosität im Bereich von 100 Cps bis 300 Cps (Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 2 bei 20 UpM). Dementsprechend sollte die anteilige Menge an kationischem Polymer niedriger als etwa 1,5 Gew.% liegen, da bei höheren anteiligen Mengen die Viskosität der Flüssigkeit beträchtlich steigt. Weiterhin liegt der pH-Wert der erfundungsgemäßen Mittel in ihrer bevorzugten Ausführungsform im Bereich von etwa 7 bis etwa 8. Zwar können auch Mittel mit niedrigeren pH-Werten, wie beispielsweise 5 oder 6, verwendet werden, aber pH-Werte von mehr als 8 sollten vermieden werden, damit das kationische Harz nicht chemisch durch Hydrolyse verändert wird. Dies hätte einen negativen Effekt auf die Wirksamkeit des flüssigen Mittels.

In den nachfolgenden Beispielen, die zur näheren Erläuterung der vorliegenden Erfindung dienen, sind, sofern nichts anderes gesagt ist, alle Konzentrationsangaben als Gew.-% zu verstehen.

Beispiel 1 erläutert nicht die vorliegende Erfindung, sondern zeigt die Wirkung des kationischen Polymers als solches.

#### Beispiel 1

Ein glasierter Teller wurde 30 Sekunden lang in einer Lösung des Polymers JR in eine Härte von 300 ppm aufweisendem Wasser bei 40°C gespült. Sofort danach ließ man den Teller in vertikaler Stellung trocknen. Es wurde die Zeitspanne aufgezeichnet, die erforderlich war, bis das Wasser vollständig von dem Teller abgelaufen war. Dieser Versuch wurde mit Laboratoriumsglasschalen wiederholt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II veranschaulicht.

Tabelle II

Substrat	Polymer-Konzentration	Ablaufzeit (Sekunden)		
		JR-125	JR-400	JR-30M
Glasschale	0,5 %	110	95	120
"	1,0 %	160	75	90
"	1,5 %	180	75	90
glasierter Teller	0,5 %	120	65	75

Sowohl mit den Glasschalen als auch mit den Tellern wurde die beste Ablaufzeit mit der Qualität JR-400 erhalten.

Beispiele 2 bis 4

Drei Geschirrspül-Formulierungen mit guten Reinigungs- und raschen Trockeneigenschaften sind in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

<u>Bestandteil</u>	<u>Beispiel 2</u>	<u>Beispiel 3</u>	<u>Beispiel 4</u>
C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -Na-paraffinsulfonat	16	15	13
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkohol-(3 EO)-NH <sub>4</sub> -sulfat	16	11	13
C <sub>9</sub> -C <sub>11</sub> -Alkohol-(5 EO)	-	7	6
Athanol	7	5	6
Natriumxylensulfonat	3	3	3
Polymer JR-400	0,6	0,5	0,4
Adjuvantien und Wasser	QS	QS	QS

Glasgegenstände und glasierte Gegenstände, die mit den Mitteln gemäß den Beispielen 2 bis 4 gespült worden waren, hatten saubere, glänzende und fleckenfreie Oberflächen, insbesondere dann, wenn die Gegenstände vor dem Trocknen mit klarem Wasser abgespült worden waren.

Beispiel 5

Ein geeignetes gewerbliches flüssiges Geschirrspülmittel hatte folgende Zusammensetzung:

Natrium-C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -paraffinsulfonat	8
Ammonium-C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -Alkyltriäthenoxyäthersulfat	16
Natriumxylensulfat	2,3
Athanol	2,7
Polymer JR-400	0,4
Formaldehyd	0,1
Zitronensäure	0,05
Ascorbinsäure	0,01
Parfüm	0,2-0,8
Wasser	QS 100,0

Dieses flüssige Detergens hatte eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter) von etwa 200 Cps. Wenn Gläser mit einer 0,15 % dieses Mittels enthaltenden wäßrigen Flüssigkeit gespült worden waren, hatten sie nach dem Ablaufen des Spülwasser und Trocknen bei Zimmertemperatur ein vollständig fleckenfreies Aussehen.

Beispiele 6 und 7

Weitere brauchbare flüssige Geschirreinigungsmittel hatten folgende Zusammensetzungen:

	<u>6</u>	<u>7</u>
Natrium-C <sub>14</sub> -C <sub>17</sub> -paraffinsulfonat	16	16
Ammonium-C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> -alkyltriäthenoxy- äthersulfat	8	16
Athanol	6	12
Polymer JR-400	0,4	0,4
Kthylen diamintetraacetat	0,4	0,4
Konservierungsmittel, Parfum, Wasser	<u>0,5</u> <u>100,0</u>	<u>0,5</u> <u>100,0</u>

Diese Mittel wiesen einen pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 auf und hatten eine Viskosität (Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 2 bei 20 UpM) im Bereich von 120 bis 180 Cps.

Wenn anstelle des Polymer JR-400 in den Formulierungen der Beispiele 6 und 7 das Polymer JR-125 eingesetzt wurde, zeichneten sich Gläser und eine Glasur aufweisende Teller, die mit einer 0,05 bis 0,5 Gew.% dieser Formulierungen enthaltenden Spülflüssigkeit gereinigt und dann abgespült worden waren, durch sehr rasche Ablaufzeit aus.

Ahnliche Ergebnisse wurden erzielt, wenn anstelle des Paraffinsulfonat-Detergents in den Formulierungen der Beispiele 6 und 7 entweder das Natriumsalz von linearem Dodecylbenzolsulfonat oder Natrium-C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-olefinsulfonat als Detergents vorhanden waren.

Beispiel 8

Ein weiteres gut brauchbares flüssiges Geschirrspülmittel hatte folgende Zusammensetzung:

Natriumsalz von linearem Dodecylbenzolsulfonat	18
Oxäthyliertes Nonylphenol (9,5 EtO)	6
Natriumxylensulfonat	4
Polymer JR-400	0,4
Harnstoff	4
Farbstoff (grün)	0,12
Parfüm	0,25
Wasser	QS 100,0

Dieses Produkt hatte eine Viskosität von 17° Centipoises. Wenn Geschirr mit dieses Mittel enthaltenden wäßrigen Lösungen abgewaschen wurde, waren die Oberflächen nach dem Abspülen und Ablauf-Trocknen praktisch fleckenfrei.

Grundsätzlich kann man die Zusammensetzungen, das kationische Harz und das wasserlösliche Tensid, in beliebiger Weise durch Vermischen des Harzes und des Tensids fertigen und je nach dem gewünschten Verwendungszweck das fertige Produkt entweder fest, in Tablettenform, flüssig oder der gleichen konfektionieren. Besonders gute Ergebnisse werden jedoch dann erzielt, wenn man das Harz zunächst in Wasser löst. Geeignete wäßrige Lösungen des kationischen Harzes können etwa 10 bis 20 Gew.% an Harz enthalten. Man stellt

sie zweckmäßig in der Weise her, daß man das Harz in auf etwa 40 bis 60°C temperiertem Wasser unter leichtem Rühren dispergiert. Bei der Formulierung des flüssigen Mittels fügt man dann dem wäßrigen Harz das Tensid und die Adjuvantien unter Rühren zu. Will man dagegen das erfindungsgemäße Mittel in fester Form fertigen, dann vermengt man das wäßrige Harzgemisch gewöhnlich mit einem in Einzelteilchen vorliegenden Tensid oder Adjuvans.

Es können für die Zwecke der vorliegenden Erfindung unter Berücksichtigung der vorstehenden Erläuterungen alle dem Fachmann bekannten wasserlöslichen Tenside und Adjuvantien in beliebigen Kombinationen zusätzlich zu den speziell beschriebenen Stoffen verwendet werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Reinigen von Gegenständen mit verschmutzten glasartigen Oberflächen, wobei diese Gegenstände mit einem 0,01 bis 1 Gew.-% eines wasserlöslichen Tensids enthaltenden wäßrigen Medium gereinigt und vorzugsweise vor dem Trocknenlassen abgespült werden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein wäßriges Medium verwendet, das ein wasserlösliches, nicht-proteinisches, kationisches Polymer mit einem Molekulargewicht von 25 000 bis 10 000 000 enthält und dieses in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Gewichtsverhältnis des Tensids zu dem Polymer in der Spülflüssigkeit etwa 2:1 bis etwa 1000:1 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymer ein Zelluloseätherderivat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 000 bis 1 000 000 verwendet und dieses in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Gewichtsverhältnis des Tensids zu dem Polymer in dem Spülmittel 15:1 bis 100:1 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tensid ein anionisches Sulfonat- oder Sulfat-Detergens verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Tensid ein Gemisch aus einem anionischen Sulfonat-Detergens aus  $C_{10}$ - $C_{16}$ -Alkylbenzolsulfonat,  $C_{12}$ - $C_{18}$ - $\alpha$ -Olefinsulfonat und/oder  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylsulfonat und einem zweiten Detergens, und zwar  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylpolyäthenoxyäthersulfat mit 1 bis 5 Äthylenoxidgruppen,  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkylphenoxyäthenoxyäthersulfat mit 1 bis 6 Äthylenoxidgruppen und/oder Kondensationsprodukten aus 5 bis 30 Molen Äthylenoxid mit entweder  $C_8$ - $C_{15}$ -Alkanol oder  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkylphenol verwendet, und das Gewichtsverhältnis von Sulfonat-Detergens zu dem zweiten Detergens im Bereich von 1:4 bis 4:1 einstellt.

(5) Flüssiges Reinigungsmittel zum Reinigen von Gegenständen mit verschmutzten glasartigen Oberflächen, die man anschließend durch Ablaufenlassen trocknen läßt, dadurch gekennzeichnet, daß es 15 bis 45 Gew.% eines wasserlöslichen Tensid-Gemisches enthält, das aus einem anionischen Sulfonat-Detergens-Salz, und zwar  $C_{10}$ - $C_{16}$ -Alkylbenzolsulfonat,  $C_{12}$ - $C_{18}$ - $\alpha$ -Olefinsulfonat und/oder  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Alkylsulfonat mit einem zweiten Detergens, und zwar  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkylpolyäthenoxyäthersulfat mit 1 bis 5 Äthylenoxidgruppen,  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkylphenoxyäthenoxyäthersulfat mit 1 bis 6 Äthylenoxidgruppen, und/oder Kondensationsprodukten aus 5 bis 30 Molen Äthylenoxid mit entweder  $C_8$ - $C_{15}$ -Alkanol oder  $C_8$ - $C_{12}$ -Alkylphenol besteht und in

einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Gewichtsverhältnis von Sulfonat-Detergens zu dem zweiten Detergens im Bereich von 1:4 bis 4:1 beträgt, etwa 0,05 bis 5 Gew.% eines wasserlöslichen, nicht-proteinischen kationischen Polymers mit einem Molekulargewicht von 25 000 bis 10 000 000 in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Gewichtsverhältnis der Tensid-Mischung zu dem Polymer etwa 2:1 bis etwa 1000:1 beträgt, und daß ein 0 bis 12 Gew.% eines C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-Alkanols enthaltendes wässriges Medium vorhanden ist.

6. Flüssiges Geschirrwaschmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymer darin ein Zelluloseätherderivat mit einem Molekulargewicht im Bereich von 400 000 bis 1 000 000 in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Gewichtsverhältnis von Tensid-Gemisch zu Polymer 15:1 bis 100:1 beträgt.
7. Flüssiges Reinigungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Detergens darin ein Alkyläthenoxyäthersulfat in einer solchen Menge vorhanden ist, daß das Verhältnis von Sulfonat-Detergens zu dem zweiten Detergens 1:2 bis 2:1 beträgt und daß das Alkanol in einer Menge von 2 bis 12 Gew.% vorhanden ist.

8. Flüssiges Reinigungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Sulfat-Detergens den Hauptanteil in dem Detergentsgemisch ausmacht.
9. Flüssiges Reinigungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanol in einer Menge von 2 bis 12 Gew.% vorhanden und zusätzlich 0,5 bis 6 Gew.% eines alkylsubstituierten Benzolsulfonat-Hydrotrops vorhanden sind.

me:bü